

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-189832

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月21日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 L 23/29

H 0 1 L 23/30

R

23/31

C 0 8 G 59/40

C 0 8 G 59/40

C 0 8 L 63/00

B

C 0 8 L 63/00

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平8-342258

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(22) 出願日

平成8年(1996)12月20日

(72) 発明者 西岡 務

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72) 発明者 谷口 剛史

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72) 発明者 細川 敏嗣

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(74) 代理人 弁理士 西藤 征彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物およびそれを用いた半導体装置

(57) 【要約】

【課題】 貯蔵時の保存安定性に優れ、しかも硬化性およびその硬化物特性にも優れたエポキシ樹脂組成物と、それを用いて得られる信頼性の高い半導体装置を提供する。

【解決手段】 下記の (A) ~ (E) 成分を含有するエポキシ樹脂組成物を用いて半導体素子を封止して得られる半導体装置である。

(A) エポキシ樹脂。

(B) フェノール樹脂。

(C) 硬化促進剤からなるコア部が、熱可塑性樹脂からなるシェル部で被覆されたコア/シェル構造を有する硬化促進剤含有マイクロカプセル

(D) ゴム粒子

(E) 無機質充填剤

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の(A)～(E)成分を含有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

(A) エポキシ樹脂。

(B) フェノール樹脂。

(C) 硬化促進剤からなるコア部が、熱可塑性樹脂からなるシェル部で被覆されたコア・シェル構造を有する硬化促進剤含有マイクロカプセル。

(D) ゴム粒子。

(E) 無機質充填剤。

【請求項2】 上記(C)成分である硬化促進剤含有マイクロカプセルのシェル部を形成する熱可塑性樹脂が、ポリウレアである請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項3】 上記(D)成分であるゴム粒子が、シリコーンパウダーである請求項1または2記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項4】 上記(D)成分であるゴム粒子が、メチルメタクリレート・ブタジエン・スチレン共重合体である請求項1または2記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項5】 上記(D)成分であるゴム粒子が、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体である請求項1または2記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項6】 上記(C)成分のコア部となる硬化促進剤が、有機リン系化合物およびイミダゾール系化合物の少なくとも一方である請求項1～5のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物を用いて半導体素子を封止してなる半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、貯蔵安定性に優れたエポキシ樹脂組成物およびそれを用いた信頼性の高い半導体装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 トランジスタ、IC、LSI等の半導体素子は、一般にエポキシ樹脂組成物を用いて封止され半導体装置化されている。この種のエポキシ樹脂組成物には、通常、エポキシ樹脂とともに、各種硬化剤、無機質充填剤、硬化促進剤が含有され、さらには低応力化剤が適宜配合されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上記低応力化剤の一つとして、従来から、ゴム粒子が用いられている。しかしながら、上記封止材料となるエポキシ樹脂組成物中に上記ゴム粒子を配合した場合、このゴム粒子に硬化促進剤が溶解するため、得られるエポキシ樹脂組成物の貯蔵時の保存安定性の面で問題となっている。そのため、上記エポキシ樹脂組成物によって樹脂封止された半導体装置は、当然、信頼性に劣るという欠点を有する。

【0004】 本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、貯蔵時の保存安定性に優れ、しかも硬化性およびその硬化物特性にも優れたエポキシ樹脂組成物と、それを用いて得られる信頼性の高い半導体装置の提供をその目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するため、本発明は、下記の(A)～(E)成分を含有するエポキシ樹脂組成物を第1の要旨とし、さらに、このエポキシ樹脂組成物を用いて半導体素子を封止してなる半導体装置を第2の要旨とする。

(A) エポキシ樹脂

(B) フェノール樹脂

(C) 硬化促進剤からなるコア部が、熱可塑性樹脂からなるシェル部で被覆されたコア・シェル構造を有する硬化促進剤含有マイクロカプセル

(D) ゴム粒子

(E) 無機質充填剤

【0006】 本発明者らは、先に述べた貯蔵時の保存安定性、硬化性、および硬化物特性に優れたエポキシ樹脂組成物を得るために一連の研究を重ねた。その結果、低応力化剤であるゴム粒子とともに、従来用いられている硬化促進剤をそのまま含有するのではなく、特殊なマイクロカプセルに内包させる態様で、すなわち、硬化促進剤からなるコア部を、熱可塑性樹脂からなるシェル部で被覆したコア・シェル構造を有する硬化促進剤含有マイクロカプセル(C成分)を用いると、貯蔵時の保存安定性に優れ、かつ硬化性および得られる硬化物特性に優れたエポキシ樹脂組成物が得られることを見出し本発明に到達した。

【0007】 すなわち、硬化促進剤を熱可塑性樹脂からなるシェル部で封入してマイクロカプセル化とすることにより、低応力化剤であるゴム粒子との、配合・混合時および保存時での両者の直接的な接触による硬化促進剤が活性化されないため良好な貯蔵安定性を奏するようになる。そして、例えば、これを含有するエポキシ樹脂組成物を半導体封止材料として用いた場合、封止工程時には、マイクロカプセルが破壊されて硬化促進作用が発揮され硬化物特性の信頼性が向上して、上記ゴム粒子を用いてなる低応力性の向上との相乗効果により信頼性の高い半導体装置が得られるようになる。

【0008】 上記硬化促進剤含有マイクロカプセル(C成分)の、シェル部を形成する熱可塑性樹脂としては、安定性等の点から、ポリウレアが好ましい。

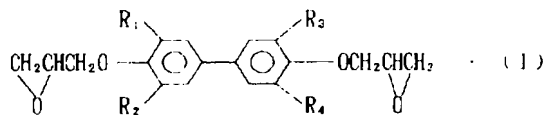
【0009】

【発明の実施の形態】 つぎに、本発明の実施の形態を詳しく説明する。

【0010】 本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂(A成分)と、フェノール樹脂(B成分)と、硬化促進剤含有マイクロカプセル(C成分)と、ゴム粒子

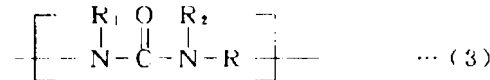
(C成分)と、無機質充填剤(E成分)を用いて得られるものであって、通常、粉末状もしくはそれを打錠したタブレット状になっている。

【0011】上記エポキシ樹脂(A成分)としては、特に限定するものではなく、例えば、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ノボラックビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビス*



【0023】また、マイクロカプセルのシエル部（壁膜）内に内包することができる有機溶剤としては、常温で液状であれば特に限定するものではないが、少なくともシエル部（壁膜）を溶解しないものを選択する必要がある。具体的には、酢酸エチル、メチルエチルケトン、アセトン、塩化メチレン、キシレン、トルエン、テトラヒドロフラン等の有機溶剤の他、フェニルキンリンエタン、ジアルキルナフタレン等のナイル類を用いることができる。

【0024】上記シエル部（壁膜）を形成する熱可塑性*10



〔上記式(3)において、Rは2価の有機基、R₁、R₂はいずれも水素原子または1価の有機基であって、相互に同じであっても異なってもよい。〕

【0027】上記のように、式(3)において、R₁、R₂としては、水素原子または1価の有機基であり、Rは2価の有機基である。

【0028】上記式(3)で表される繰り返し単位を主要構成成分とする重合体は、例えば、多価イソシアネート類と多価アミン類との重付加反応によって得られる。あるいは、多価イソシアネート類と水との反応によって得られる。

【0029】上記多価イソシアネート類としては、分子内に2個以上のイソシアネート基を有する化合物であればよく、具体的には、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1,4-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジイソシアネート、4,4'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、キシリレン-1,4-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、プロピレン-1,2-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1,2-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート等のジイソシアネート類、p-フェニレンジイソチオシアネート、キシリレン-1,4-ジイソチオシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソチオシアネート等のジイソチオシアネート類、4,4'-ジメチルジフェニルメタン-2,2'-ジイソシアネート類、ヘキサメチレンジイソシアネートとヘキサントリオールなどの付加物、2,4-トリレンジイソシアネートとグリセリンなどの付加物、トリレンジイソシアネートとヘキサントリオールなどの付加物、トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、キシリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、ヘキサメチ

*樹脂としては、例えば、ポリウレア、ポリウレタン、アミノ樹脂、アクリル樹脂等があげられる。なかでも、貯蔵時の安定性と、硬化物成形時のシエル部の破壊容易性という点を考慮した場合、ポリウレアが好適である。

【0025】上記ポリウレアとしては、特に上記の一般式(3)で表される繰り返し単位を主要構成成分とする重合体が好ましい。

【0026】

〔化3〕

ンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、トリフェニルジメチレンジイソシアネート、テトラフェニルトリメチレンジイソシアネート、ペンタフェニルテトラメチレンジイソシアネート、リジンイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族多価イソシアネートの二量体のようなイソシアネートプレポリマー等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0030】上記多価イソシアネート類のなかでもマイクロカプセルを調製する際の造膜性や機械的強度の点から、トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、キシリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、トリフェニルジメチレンジイソシアネート等のポリメチレンジイソシアネート類に代表されるイソシアネートプレポリマーを用いることが好ましい。

【0031】一方、上記多価イソシアネート類と反応させる多価アミン類としては、分子内に2個以上のアミノ基を有する化合物であればよく、具体的にはジエチレンジアミン、トリエチレンジアミン、セトリエチレンジアミン、1,6-ヘキサメチレンジアミン、1,8-オクタメチレンジアミン、1,12-ドデカメチレンジアミン、α-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、α-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、メタジエタン、ヒフ(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、イソプロピレンジアミン、1,3-ビス(アミノ)シクロヘキサン、スベロアセチル系アミン等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0032】また、上記多価イソシアネート類と水との反応では、まず、多価イソシアネート類の加水分解によってアミンが生成され、このアミンが未反応のイソシアネート基と反応（いわゆる自己重付加反応）することによって、前記一般式(3)で表される繰り返し単位を主

20

30

40

50

要構成成分とする重合体が形成される

【0033】上記硬化促進剤含有マイクロカプセルは、マイクロカプセル化することができるならば特に限定するものではなく従来公知の各種方法にて調製することができる。特に界面重合法を用いて、シェル部（壁膜）を形成しマイクロカプセル化することが、シェル部（壁膜）の均質化や壁膜厚みの調整という観点から好ましい。

【0034】上記界面重合法による硬化促進剤含有マイクロカプセルは、例えば、つぎのようにして得られる。すなわち、液状の硬化促進剤をコア成分として、ここに多価イソシアネート類を溶解させる。このようにして得られる溶液は油状であって、これを水相中に油相として油滴状に分散させてO/W型（油相「水相型」）のエマルジョンを作製する。このとき、分散した各油滴の平均粒径は0.05～50μm、好ましくは0.05～10μm程度とすることが、重合中のエマルジョンの安定性の点から好ましい。

【0035】一方、固体状の硬化促進剤を有機溶剤に溶解してコア成分とする場合には、S/O/W（固相「油相」「水相」）タイプのエマルジョンとなる。また、このエマルジョンタイプは硬化促進剤が親油性の場合であり、硬化促進剤が親水性を有する場合には上記エマルジョンタイプに形成され難いが、この場合には溶解度の調整を行うことによりO/O（油相「油相」）型のエマルジョンタイプや、S/O/O（固相「油相」「油相」）型のエマルジョンタイプとして界面重合を行えばよい。

【0036】ついで、上記エマルジョンの水相に、多価アミンや多価アルコールを添加することによって、油相中の多価イソシアネートとの間で界面重合させ重付加反応を行い、好ましくはポリウレタ系の重合体をシェル部（壁膜）とする、硬化促進剤含有マイクロカプセルが得られる。

【0037】このようにして得られた硬化促進剤含有マイクロカプセル（C成分）は、コア、シェル構造の形態をとり、シェル部内にコア成分として硬化促進剤を内包してなるものである。そして、この硬化促進剤含有マイクロカプセルは、従来からの公知の手段、例えば、遠心分離後に乾燥したり、噴霧乾燥したりする手段によって単離することかできる。また、上記エポキシ樹脂やフェノール樹脂中に溶解混合させることかできる。この際、必要に応じてマイクロカプセル中の有機溶剤を減圧乾燥等の手段を併用して除去することかできる。

【0038】この硬化促進剤含有マイクロカプセル（C成分）の平均粒径は、後述のように、エポキシ樹脂組成物の製造の際に加わる剪断力を考慮して0.05～10μm、好ましくは0.1～4μmの範囲に設定することがマイクロカプセルの安定性および分散性の点から好ましい。なお、本発明において、この硬化促進剤含有マイクロカプセル（C成分）の形状としては球状が好ましい。

が楕円状であつてもよい。そして、このマイクロカプセルの形状が真球状ではなく楕円状や偏平状等のように一律に粒径が定まらない場合には、その最長径と最短径との単純平均値を平均粒径とする。

【0039】この硬化促進剤含有マイクロカプセル（C成分）において、内包される硬化促進剤の量は、マイクロカプセル含量の5～70重量%に設定することが好ましく、特に好ましくは10～50重量%である。すなわち、硬化促進剤の内包量が5重量%未満では、硬化反応の時間が長過ぎて、反応性に乏しくなり、逆に硬化促進剤の内包量が70重量%を超えるとシェル部（壁膜）の厚みが薄過ぎて内包される硬化促進剤（コア成分）の隔離性や機械的強度に乏しくなる恐れがあるからである。

【0040】また、上記硬化促進剤含有マイクロカプセル（C成分）の粒径に対するシェル部（壁膜）厚みの比率は3～25%に設定することが好ましく、特に好ましくは5～25%に設定される。すなわち、上記比率が3%未満ではエポキシ樹脂組成物製造時の混練工程において加わる剪断力（シェア）に対して充分な機械的強度が得られず、また、25%を超えると内包される硬化促進剤の放出が不充分となる傾向がみられるからである。

【0041】そして、上記硬化促進剤含有マイクロカプセル（C成分）の配合量は、エポキシ樹脂（A成分）100重量部（以下「部」と略す）に対して0.1～30部に設定することが好ましい。特に好ましくは5～15部の割合である。すなわち、上記硬化促進剤含有マイクロカプセル（C成分）の配合量が、0.1部未満では、硬化速度が遅過ぎて強度の低下を引き起こし、30部を超えると、硬化速度が速過ぎて流動性が損なわれるからである。

【0042】上記A～C成分とともに用いられるゴム粒子（D成分）は、従来から低応力化剤として用いられているものであれば特に限定するものではなく各種のゴム粒子が用いられる。例えば、シリコーンパウダー、メチルメタクリレート-ブタジエン-スチレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体等があげられる。これら単独もしくは2種以上併せて用いられる。上記シリコーンパウダーとしては、線状高分子、ゴム状であるシリコーンゴム、あるいはゲル状のものがあげられる。なかでも、一般式（4）で表される構造式のもののが有利に使用することかできる。

【0043】

【化4】



【0044】さらに、上記ゴム粒子（D粒子）の平均粒径としては、0.01～40μmの範囲のものが好ましく、特に好ましくは平均粒径0.01～5μmの範囲である。すなわち、平均粒径が0.01μm未満では、分散が悪くなり、逆に平均粒径が40μmを超えると、半導体封止時にゲート口詰まりを引き起こしやすいからで

ある。

【0045】上記ゴム粒子（D成分）の配合量は、エポキシ樹脂組成物全体の2～15重量%の範囲に設定することが好ましく、特に好ましくは2～6重量%である。すなわち、ゴム粒子（D成分）の配合量が2重量%未満では、低応力性が不十分であり、逆に15重量%を超えると、成形作業性に劣る傾向にあるからである。

【0046】上記A～D成分とともに用いられる無機質充填剤（E成分）としては、シリカ、クレイ、石膏、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化アルミナ、酸化ベリリウム、炭化ケイ素、窒素ケイ素等があげられる。なかでも、具体的には、結晶性シリカ、溶融シリカが好ましく用いられる。そして、上記無機質充填剤（E成分）の配合量は、エポキシ樹脂組成物全体の70重量%以上に設定することが好ましい。特に好ましくは80～95重量%である。すなわち、無機質充填剤（E成分）の配合量が70重量%未満では、半田耐熱性が大幅に低下する傾向がみられるからである。

【0047】そして、上記無機質充填剤（E成分）としては、その平均粒径が6～40 μm であることが好ましい。すなわち、平均粒径が40 μm を超えると半導体封止時にゲート口詰まりを引き起こし易く、また、平均粒径が6 μm 未満では流動性が損なわれ、成形時に問題を発生させるおそれがあるからである。

【0048】なお、本発明のエポキシ樹脂組成物には、上記A～E成分以外に、必要に応じて他の添加剤を適宜に配合することができる。

【0049】上記他の添加剤としては、例えば、難燃剤、ワックス等があげられる。

【0050】上記難燃剤としては、ノボラック型ブロム化エポキシ樹脂、ブロム化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン等があげられ、これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0051】上記ワックスとしては、特に限定するものではなく従来公知のものが用いられ、例えば、高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸カルシウム等の化合物、具体的には、カルナバワックス、ポリエチレン系ワックス等があげられ、単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0052】さらに、本発明のエポキシ樹脂組成物には、上記他の添加剤以外に耐湿信頼性アップにおける信頼性向上を目的としてハイドロカルボキシ類、水酸化ビスマス等のイオン交換剤を配合してもよい。

【0053】本発明のエポキシ樹脂組成物は、例えば、つぎのようにして製造することができる。まず、先に述べたように、界面重合法にて、硬化促進剤含有マイクロカプセル（C成分）を作製する。

【0054】ついで、上記硬化促進剤含有マイクロカプセル（C成分）とともに、残りの他の成分を全て混合し

た後、ミキシングロール機等の混練機にかけ加熱状態で混練りして溶融混合する。このとき、硬化促進剤含有マイクロカプセル（C成分）には熱と剪断力が働くが、この段階では熱安定性が良好であり、このマイクロカプセルには封止成形時に簡単にシェル部（壁膜）が熱により破壊される性質を有する熱可塑性樹脂がシェル部（壁膜）形成材料として用いられている。特にこの熱可塑性樹脂としてポリウレタが好適に用いられる。また、マイクロカプセルに加わる剪断力に対しては、マイクロカプセルの平均粒径を0.05～10 μm 、好ましくは0.1～4 μm の範囲に設定することがマイクロカプセルの安定性および分散性の点から好ましい。

【0055】つぎに、これを室温にて冷却した後、公知の手段によって粉碎し、必要に応じて打錠するという一連の工程を経由することにより目的とするエポキシ樹脂組成物を製造することができる。

【0056】本発明において、上記エポキシ樹脂組成物を用いてなる半導体素子の封止は、特に限定するものではなく、通常のトランスファー成形等の公知のモールド方法により行うことができる。

【0057】このようにして得られる半導体装置は、硬化促進剤を内包した上記マイクロカプセルが成形時に加熱により破壊されて、硬化促進剤が放出され硬化反応が促進され素早くパッケージングがなされる。さらに、硬化促進剤含有マイクロカプセル（C成分）とゴム粒子（D成分）を併用したエポキシ樹脂組成物によって樹脂封止されているため、樹脂封止部分である硬化物の特性の信頼性が向上する。

【0058】つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

【0059】実施例に先立ち、下記に示す方法に従って硬化促進剤含有マイクロカプセルを作製した。

【0060】〔硬化促進剤含有マイクロカプセル〕 前述の界面重合法にて作製した。すなわち、より詳しく述べると、キシリレンジイソシアネート3モルと、トリメチロールプロパン1モルとの付加物10部を、硬化剤としてのトリフェニルホスフィン4部に均一に溶解させて油相を調製した。また、蒸留水9.5部とポリヒニルアルコール5部からなる水相を別途調製し、このなかを上記調製した油相を添加してホモミキサー（8000rpm）にて乳化エマルジョン状態にし、これを還流管、攪拌機、滴下コートを備えた重合反応器に仕込んだ。

【0061】一方、トリメチレンジイソシアネート3部を含む水溶液13部を調製し、これを上記重合反応器に備えた滴下コート内に入れ、反応器中のエマルジョンに滴下して70℃で3時間重合を行い、マイクロカプセルを作製した。このようにしてトリフェニルホスフィンを内包したポリウレタシェル（粒径に対するシェル厚み比率20%）構造のマイクロカプセルを製造した（平均粒径2 μm ）。

【0062】一方、下記に示す各成分を準備した。

【0063】〔エポキシ樹脂A1〕4、4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)-3,3',5,5'-тетрамチルジフェニルエポキシ樹脂(エポキシ当量200)

【0064】〔エポキシ樹脂A2〕クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(エポキシ当量198)

【0065】〔フェノール樹脂B1〕フェノールノボラック樹脂(水酸基当量105)

【0066】〔フェノール樹脂B2〕前記一般式(3)で表されるフェノールアラールキル樹脂(水酸基当量175;式(3)中、 $n=0\sim 21$)

【0067】〔ゴム粒子D1〕シリコーンパウダー(平均粒径 $3\mu\text{m}$ 、シリコーンゴム)

【0068】〔ゴム粒子D2〕メチルメタクリレート-ブタジエンスチレン共重合体粒子(平均粒径 $0.2\mu\text{m}$)

【0069】〔ゴム粒子D3〕アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体(平均粒径 $2\mu\text{m}$)

【0070】〔無機質充填剤〕球状溶融シリカ粉末(平均粒径: $30\mu\text{m}$)70重量%(混合シリカ粉末中の占める割合)と、破碎状結晶性シリカ粉末(平均粒径: $5\mu\text{m}$)30重量%(混合シリカ粉末中の占める割合)からなる混合シリカ粉末を用いた。

【0071】

【実施例1~4、比較例1~3】下記の表1および表2に示す各成分を同表に示す割合で配合し、ミキシングロール機(100℃)で混練りして冷却した後粉砕することにより目的とする粉末状のエポキシ樹脂組成物を得た。

【0072】

【表1】

*

		実 施 例			
		1	2	3	4
エポキシ樹脂	A1	85	—	85	85
	A2	—	85	—	—
フェノール樹脂	B1	52	—	—	52
	B2	—	87	87	—
硬化促進剤含有マクロカチン		5	7	7	5
トリフェニルホスフィン		—	—	—	—
ゴム粒子	D1	50	—	—	100
	D2	—	55	—	—
	D3	—	—	55	—
無機質充填剤		2000	2300	2300	2000
ポリエチレン系ワックス		3	3	3	3
70μ化ビスフェノールA型エポキシ樹脂*		20	20	20	20
三酸化二アンチモン		20	20	20	20

*:エポキシ当量275、ブロム含有量36%

*【0073】

【表2】

(部)

		比 較 例		
		1	2	3
エポキシ樹脂	A1	85	—	85
	A2	—	85	—
フェノール樹脂	B1	52	—	52
	B2	—	87	—
硬化促進剤含有マクロカチン		—	—	—
トリフェニルホスフィン		2	2	2
ゴム粒子	D1	50	—	—
	D2	—	55	—
	D3	—	—	55
無機質充填剤		2000	2300	2000
ポリエチレン系ワックス		3	3	3
70μ化ビスフェノールA型エポキシ樹脂*		20	20	20
三酸化二アンチモン		20	20	20

*:エポキシ当量275、ブロム含有量36%

【0074】このようにして得られた実施例および比較例の各粉末状のエポキシ樹脂組成物を用いて下記に示す評価試験(175℃におけるゲルタイム、30℃×7日間放置後の175℃におけるゲルタイム、保存性)に供した。これらの結果を後記の表3~表5に併せて示す。

【0075】〔175℃におけるゲルタイム〕175℃

におけるゲルタイムを熱板式ゲルタイム測定法に従って測定した。

【0076】〔30℃・7日間放置後〕175℃におけるゲルタイム。各エポキシ樹脂組成物を30℃・7日間放置した後、これを用い、上記と同様にして、175℃におけるゲルタイムを測定した。

【0077】〔保存性〕まず、粉末状エポキシ樹脂組成物をタブレット状（直径24.5mm・厚み2.0mm）に予備成形した。このタブレットを予め規定温度（175±5℃）に加熱した渦巻状のスパイラルフロー用金型のボットの奥まで挿入し、型締めして型締め圧力を210±10kg/cm²まで上げた。つぎに、型締め圧力が210±10kg/cm²に達した時点で、プランジャーでエポキシ樹脂組成物を注入し、注入圧力7.0±5kg/cm²に到達した後、1分50秒間注入圧力をかけた。ついで、トランスファー成形機のプランジャー圧力を抜き、さらに型締め圧を抜いて金型を開いた。そして、成形物の渦巻長さを最小2.5mmまで測定することによりスパイラルフロー値を得た（EMMI-1-6に準ずる）。これを初期のスパイラルフロー値（初期SF値）とした。

【0078】一方、上記と同様にして粉末状エポキシ樹脂組成物をタブレット状（直径24.5mm・厚み2.0mm）に予備成形し、このタブレットを30℃の温度条件で7日間放置した。この放置後のタブレットを用い、上記初期SF値の測定と同様にしてスパイラルフロー値を得た。これを7日間保存後のスパイラルフロー値（保存後SF値）とした。

【0079】上記初期SF値と保存後SF値から、下記の式によりスパイラルフロー保持率（%）を算出した。

【0080】

【数1】スパイラルフロー保持率（%）＝（保存後SF値）／（初期SF値）×100

【0081】さらに、上記各実施例および比較例で得られた粉末状のエポキシ樹脂組成物を用いてタブレット状（直径24.5mm・厚み2.0mm）に予備成形し、このタブレットを40℃の温度条件で3日間放置した。ついで、この放置したタブレットを用いて半導体装置（80ピン四方向フラットパッケージ：QFP-80（14mm×20mm・厚み2.7mm）、リードフレームMFP-202、半導体素子（8mm×8mm・厚み0.37mm））を上記スパイラルフロー成形（条件：175℃・60秒）にて作製した。

【0082】〔ボイド発生率〕まず、得られた半導体装置について、成形不良が発生した個数（20個中）を測定した。すなわち、自動成形機（TOWA社製、VPS-40）で上記QFP-80（14mm×20mm・厚み2.7mm）を10ショット成形して、未充填の発生、ボイドの形成を評価した。なお、上記ボイドの形成は、軟X線装置にて測定し、直径0.1mm以上のもの

が形成されたものを不良とした。

【0083】〔PCTテスト〕また、得られた半導体装置を、121℃・2気圧・100%RH放置の条件に供し（PCTテスト）、パッケージ中のテストデバイスの通電試験を行った。

【0084】〔半田クラック性〕さらに、得られた半導体装置を用い、120℃・1時間のプリベーク後、これを85℃/85%RH・16.8時間吸湿させた後、215℃のVPSで90秒の評価試験（耐半田クラック性）を行った。これらの結果を下記の表3～表4に示す。

【0085】

【表3】

		実 施 例			
		1	2	3	4
エポキシ樹脂組成物特性	175℃のゲルタイム(秒)	31	30	31	31
	30℃・7日間放置後の175℃のゲルタイム(秒)	28	27	28	26
	保存性(%)	91	90	92	88
半導体装置のボイド発生数(個/20個)		0	0	0	0
半導体装置の信頼性テスト	PCTテスト* (時間)	180	220	200	200
	半田クラック発生率(%)	10	10	0	0

*：50%不良までの到達時間を示した。

【0086】

【表4】

		比 較 例		
		1	2	3
エポキシ樹脂組成物特性	175℃のゲルタイム(秒)	31	30	31
	30℃・7日間放置後の175℃のゲルタイム(秒)	14	13	13
	保存性(%)	62	62	59
半導体装置のボイド発生数(個/20個)		10	20	20
半導体装置の信頼性テスト	PCTテスト* (時間)	120	100	120
	半田クラック発生率(%)	20	10	20

*：50%不良までの到達時間を示した。

【0087】上記表3～表4の結果から、全ての実施例品はスパイラルフロー保持率が高く保存性に優れていることがわかる。また、成形物のボイドの発生もないことから、実施例品のエポキシ樹脂組成物は、貯蔵安定性が高く、これを半導体装置の封止材料として用いるのに適していることがわかる。さらに、PCTテストおよび耐

半田クラック性試験において良好な結果が得られた。このことから、実施例のエポキシ樹脂組成物を半導体装置の封止材料として用いると高い信頼性を備えた半導体装置が得られる。これに対して、比較例品は保存性に劣るため、保存後のエポキシ樹脂組成物を用いて得られる半導体装置には、ボイドの発生が多く、耐湿信頼性（PCT）、耐半田クラック性で劣る傾向にあった。

【0088】

【発明の効果】以上のように、本発明のエポキシ樹脂組成物は、コア、熱可塑性樹脂製シェル構造を有する硬化促進剤含有マイクロカプセル（C成分）と、ゴム粒子（D成分）を必須成分とするため、保存時での両者の直接的な接触による反応の進行を防止することができ良好な貯蔵安定性が得られる。そして、例えば、このエポキシ樹脂組成物を半導体封止材料として用いた場合、封止工程時には、マイクロカプセルが破壊されて硬化促進作*

*用が発揮されて硬化物特性の信頼性が向上して、上記低応力化剤を用いてなる低応力性の向上とともに信頼性の高い半導体装置が得られる。したがって、このようなエポキシ樹脂組成物を用いて半導体素子を封止してなる半導体装置は、その製造に際して、封止工程時には硬化促進剤が放出されて硬化反応が促進され高硬度のパッケージが得られるとともに、低応力性にも富んでおり、半田実装等の実装工程において、剥離やクラックが生じず、耐剥離性および耐クラック性に優れたものが得られる。

【0089】そして、上記硬化促進剤含有マイクロカプセル（C成分）のシェル部を形成する熱可塑性樹脂として、安定性等の点からポリウレアが好適に用いられる。

【0090】本発明のエポキシ樹脂組成物は、上記のように半導体装置の封止材料に最適であるか、他の分野、例えば、接着剤や塗料等の分野においても有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 原田 忠昭
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内 ※

※(72)発明者 池村 和弘
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72)発明者 三隅 貞仁
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10189832 A**

(43) Date of publication of application: **21 . 07 . 98**

(51) Int. Cl.

H01L 23/29
H01L 23/31
C08G 59/40
C08L 63/00

(21) Application number: **08342258**

(22) Date of filing: **20 . 12 . 96**

(71) Applicant: **NITTO DENKO CORP**

(72) Inventor:
NISHIOKA TSUTOMU
TANIGUCHI TAKASHI
HOSOKAWA TOSHITSUGU
HARADA TADAAKI
IKEMURA KAZUHIRO
MISUMI SADAHIRO

(54) **EPOXY RESIN COMPOSITION AND SEMICONDUCTOR DEVICE USING THE SAME**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an epoxy resin composition, whose storage stability in its storage is enhanced and whose hardening property and hardened-substance characteristic are enhanced by a method, wherein the epoxy resin composite contains a phenolic resin, rubber particles and an inorganic filler, and a core part which is composed of a hardening promoter contains a microcapsule, covered with a shell part composed of a thermoplastic resin.

SOLUTION: An epoxy resin composite is obtained by using an epoxy resin, a phenolic resin, a microcapsule

containing a hardening accelerator, rubber particles and an inorganic filler, and it is formed normally as a powder or a tablet by tableting the powder. The microcapsule which contains the hardening promoter has a core/shell structure, in which a core part which is composed of a hardening promoter, is covered with a shell part composed of a thermoplastic resin. As the thermoplastic resin which forms the shell structure, e.g. polyurea, polyurethane, an amino resin, an acrylic resin or the like may be enumerated, but the polyurea is suitable when its stability during its storage and the destruction easiness of the shell part in the molding operation of a hardened substance are taken into consideration.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO